



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨⑦ **EP 0 712 661 B 1**

⑩ **DE 695 17 769 T 2**

⑤⑦ Int. Cl.⁷:
B 01 J 23/89
F 23 C 11/00

- ②① Deutsches Aktenzeichen: 695 17 769.9
⑧⑤ Europäisches Aktenzeichen: 95 402 518.5
⑨⑥ Europäischer Anmeldetag: 10. 11. 1995
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 22. 5. 1996
⑨⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 5. 7. 2000
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 25. 1. 2001

- ③⑩ Unionspriorität:
9413739 15. 11. 1994 FR
- ⑦③ Patentinhaber:
Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison,
Hauts-de-Seine, FR
- ⑦④ Vertreter:
Schmid, R., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 68165 Mannheim
- ⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT, DE, DK, FR, GB, NL, SE

- ⑦② Erfinder:
Euzen, Patrick, F-92500 Rueil Malmaison, FR;
Tocoue, Eric, F-78400 Chatou, FR; Rebours,
Stephane, F-78400 Chatou, FR; Mabilon, Gil,
F-78420 Carrieres sur seine, FR

⑤④ **Verbrennungsverfahren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 17 769 T 2

DE 695 17 769 T 2

Vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator für die nicht selektive Oxidation, sowie seine Verwendung für das katalytische Verbrennen von Methan, Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff oder ihren Gemischen.

5

Die konventionelle Verbrennung, die in Gegenwart von einer Flamme erfolgt und meist in Verbrennungsverfahren für Kohlenwasserstoffe wie Methan eingesetzt wird, stellt ein schwer zu steuerndes Verfahren dar. Sie findet in einem genau bestimmten Bereich von Luft-Kohlenwasserstoffkonzentrationen statt und führt nicht nur zur Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasser, sondern auch von umweltbelastenden Stoffen wie Kohlenstoffmonoxid und Stickstoffoxiden. Die katalytische Verbrennung verursacht wenige Umweltschadstoffe wie NO_x und CO .

10

Außerdem ermöglicht die Verwendung eines Katalysators eine bessere Kontrolle über die Gesamtoxidation in einem breiten Wertbereich des Luft-Kohlenwasserstoffverhältnisses. Diese Werte können außerhalb der Brennbarkeitsgrenzen der konventionellen Verbrennung liegen. Erwähnenswert ist auch die Tatsache, dass sie zu kompakteren Anlagen führt und die Verbrennung einer großen Vielfalt von Verbindungen ermöglicht.

20

Es bestehen viele Anwendungsmöglichkeiten für die katalytische Verbrennung, wie u. a. von D. Reay in „Catalytic Combustion:

25

Current Status and Implications for Energy Efficiency in the Process Industries. Heat Recovery Systems & CHP, 13. Nr. 5, Seiten 383-390, 1993" und D. Jones und S. Salfati in „Rev. Gén. Therm. Fr. Nr. 330-331, Seiten 4101-406, Juni-Juli 1989" beschrieben: Strahlungsheizkörper und -röhren, katalytische

30

Kocher, Gasturbinen, gleichzeitige Erzeugung zweier Energiearten, Brenner, katalytische Muffen für Dampfreform-Röhren, Erzeugung heißer Gase im Direktheizungsbereich sowie Reaktoren mit katalytischen Platten. Aufgrund der sich schnell verschärfenden Normen bezüglich der NO_x -Ableitungen in

35

Verbrennungsverfahren kann die katalytische Verbrennungskammer

konventionelle Brenner vorteilhaft ersetzen, die für die hohen NO_x -Gehalte verantwortlich sind. Die Betriebsbedingungen in einer katalytischen Verbrennungskammer - in einem stark oxidierenden Milieu - unterscheiden sich erheblich von den Anwendungen bei der Nachverbrennung in Kraftfahrzeugen: Behandlung der Auspuffgase der Benzinfahrzeuge, die mit einem Gehalt von 1 bei hohem NO_x -Gehalt fahren und Behandlung der Auspuffgase von Dieselfahrzeugen mit einem starken Gehalt an Partikeln und NO_x . Diese grundlegenden Unterschiede lassen die Notwendigkeit erkennen, nach angepassten Formulierungen für die Verbrennungskatalysatoren zu suchen.

Die Verbrennungskatalysatoren werden meist auf der Grundlage eines monolithischen Substrats aus Keramik oder Metall hergestellt, worauf eine feine Trägerschicht aufgetragen wird, die aus einem oder mehreren hitzebeständigen Oxiden besteht, deren Oberflächenkennzahl und Porosität höher als die des monolithischen Substrats sind. Auf dieses Oxid wird die Aktivphase, bestehend hauptsächlich aus Metallen der Platinreihe, dispergiert.

Die Hitzebeständigkeit, die katalytische Aktivität bei niedriger Temperatur und die Stabilität der katalytischen Wirkung stellen meist die drei Hauptkriterien für die Katalysatorwahl dar.

Manche Verbrennungskatalysatoren sind bei hoher Temperatur widerstandsfähiger. In bestimmten Verbrennungsverfahren können die Katalysatoren sehr hohen Temperaturen ausgesetzt werden, die oftmals 1.000°C übersteigen. Wenn diese Katalysatoren zu solch hohen Temperaturen eingesetzt werden, erfahren sie jedoch einen Abbau, der ihre katalytischen Leistungen mindert.

Das Sintern des Trägers sowie das Sintern der Aktivphase und/oder ihre Einkapselung durch den Träger werden am häufigsten als Gründe genannt, um diesen Abbau zu erklären. In dem Fall von solchen Katalysatoren, die bei hohen Temperaturen eingesetzt werden, kann die Hitzebeständigkeit zum Nachteil der katalytischen Wirkung als Hauptkriterium gelten. Die Träger solcher Katalysatoren haben meist eine Aluminiumoxidgrundlage. Dem Fachmann ist bekannt, dass ein geeigneter Wirkstoff die Reduktion der Oberflächenkennzahl wirksam stabilisieren kann. Die Seltenerden und die Kieselsäure werden oftmals unter den wirksamsten Stabilisatoren des Aluminiumoxids erwähnt. Die nach dieser Technik hergestellten Katalysatoren werden u.a. in Patentschrift US-A-4,220,559 beschrieben. In dieser Schrift enthält der Katalysator Metalle der Platinreihe oder Übergangsmetalle, die auf Aluminiumoxid aufgebracht wurden, ein Oxid eines Metalls, das in der Gruppe, bestehend aus Barium, Lanthan und Strontium, ausgesucht wurde, sowie ein Oxid eines Metalls, das aus der Gruppe, bestehend aus Zinn, Silizium, Zirkonium und Molybden, ausgesucht wurde.

Außerdem wurde die Zugabe von verschiedenen Stabilisatoren auf der Grundlage von hauptsächlich Übergangsmetalloxiden vorgeschlagen, um das Sintern der aktiven Metallphase zu begrenzen.

In der amerikanischen Patentschrift US-A- 4 857 499 enthält der Katalysator einen porösen Träger mit einem Porendurchmesser zwischen 150 und 300 Å, dessen Gewichtsanteil im Verhältnis zum Substrat vorzugsweise zwischen 50 und 200 g/l liegt, eine Aktivphase, die im Verhältnis zum porösen Träger mindestens 10 Gewichtsprozent eines Edelmetalls aufweist, das aus der Gruppe, bestehend aus Palladium und

Platin, ausgesucht wurde, einen ersten Promotor, der mindestens ein Element enthält, das aus der Gruppe, bestehend aus Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym, Barium, Strontium, Kalzium und ihren Oxiden, dessen Gewichtsanteil im Verhältnis zum porösen Träger zwischen 5 und 20 Prozent liegt, einen zweiten Promotor, der mindestens ein Element enthält, das aus der Gruppe, bestehend aus Magnesium, Silizium und ihren Oxiden, ausgesucht wurde, dessen Gewichtsanteil im Verhältnis zur aktiven Phase 10 Prozent oder weniger beträgt sowie einen dritten Promotor, der mindestens ein Element enthält, das aus der Gruppe, bestehend aus Nickel, Zirkonium, Kobalt, Eisen, Mangan und ihren Oxiden, ausgesucht wurde, dessen Gewichtsanteil im Verhältnis zur aktiven Phase 10 Prozent oder weniger beträgt. Außerdem kann der besagte Katalysator auf ein monolithisches Substrat, das der Gruppe angehört, die aus Cordierit, Mullit, α -Aluminiumoxid, Zirkonerde und Titanoxid besteht, abgelagert werden, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem porösen Träger und dem Substratvolumen zwischen 50 und 200 g/l beträgt.

In der amerikanischen Patentschrift US-A-4,793,797 enthält der Katalysator einen anorganischen Träger, der aus der Gruppe, bestehend aus den Oxiden, Karbiden und Nitriten von Elementen, die den Gruppen IIa, IIIa und IV des periodischen Systems der Elemente angehören, oder aus der Gruppe, bestehend aus La- β - Al_2O_3 , Nd- β - Al_2O_3 , Ce- β - Al_2O_3 oder Pr- β - Al_2O_3 , ausgesucht wurde, mindestens ein Edelmetall, das aus der Gruppe, bestehend aus Palladium, Platin, Rhodium und Ruthenium, ausgesucht wurde, sowie mindestens ein Grundmetalloxid, das aus der Gruppe, bestehend aus Magnesium, Mangan, Kobalt, Nickel, Strontium, Niobium, Zink, Zinn, Chrom und Zirkonium, ausgesucht wurde und

so ist, dass das Atomverhältnis zwischen dem Grundmetall und dem Edelmetall zwischen 0,1 und 10 liegt.

5

Manche dieser Katalysatoren zeigen eine verlängerte Lebensdauer gegenüber der Aktivphase alleine. Die eingesetzten Wirkstoffe sind jedoch auf sehr harte Temperaturbedingungen zugeschnitten, die 1.000°C übersteigen können. Sie sind nicht in der Lage, dem Katalysatorleistungsabbau bei mäßigen Temperaturen effizient entgegenzuwirken, der auf unterschiedliche Ursachen zurückzuführen ist, die den Leistungsabbau bei hohen Temperaturen nicht unbedingt erklären können.

15

Es wurden ebenfalls Verbrennungskatalysatoren auf der Grundlage von Hexaaluminaten beschrieben, die Mangan enthalten und einen guten Kompromiß zwischen katalytischer Wirkung und thermischer Stabilität darstellen, wie sie u.a. in der amerikanischen Patentschrift US-A- 4 788 174 beschrieben wurden. Der so offenbarte Katalysator kann durch folgende Formel dargestellt werden:

20

$A_{1-z}C_zB_xAl_{12-y}O_{19-\alpha}$, in der

A mindestens ein Element darstellt, das aus der Gruppe, bestehend aus Ba, Ca und Sr, mit $(0,0 \leq z \leq 0,4)$ ausgesucht wurde,

25

B mindestens ein Element darstellt, das aus der Gruppe, bestehend aus Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Cr, mit $(x \leq y \leq 2x)$ ausgesucht wurde,

30

C K und/oder Rb ist und

$\alpha = 1 - \frac{1}{2} \{X - z(X - Y) + xZ - 3Y\}$, in der X, Y, Z jeweils die Wertigkeiten der Elemente A, C und B darstellen.

Solche Katalysatoren weisen jedoch bei niedriger Temperatur eine nicht ausreichende Wirkung auf, um den Ansprüchen eines
 5 Verbrennungsverfahrens zu genügen. Um diesen Nachteil auszugleichen, wurde vorgeschlagen, solchen Katalysatoren ein Edelmetall beizufügen, wie dies u.a. in der amerikanischen Patentschrift US-A 4 959 339 beschrieben wurde. Der so
 10 offenbarte Katalysator kann durch folgende Formel dargestellt werden:

$A_{1-z}C_zB_xD_uAl_{12-y-u}O_{19-\alpha}$, in der

- A mindestens ein Element darstellt, das aus der Gruppe, bestehend aus Ba, Ca und Sr, mit $(0,0 \leq z \leq 0,4)$ ausgesucht wurde,
- 15 B mindestens ein Element darstellt, das aus der Gruppe, bestehend aus Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Cr, mit $(x \leq y \leq 2x)$ ausgesucht wurde,
- C mindestens ein Element darstellt, das aus der Gruppe, bestehend aus K, Rb und den Seltenerden, ausgesucht wurde,
- 20 D mindestens ein Element darstellt, das aus der Gruppe, bestehend aus Au, Ag, Pd, Pt und einem anderen Edelmetall aus der Platinreihe mit $x+u \leq 4$, ausgesucht wurde, und
- $\alpha = 1 - \frac{1}{2} \{X - z(X - Y) + xZ + uU - 3y - 3u\}$, in der X, Y, Z und U jeweils die Wertigkeiten der Elemente A, C, B und D darstellen.
- 25

Zumindest ein Teil dieser Katalysatoren weist eine erhöhte Aktivität bei niedriger Temperatur als die Katalysatoren ohne Metallphase auf.

30

Es wurde ebenfalls vorgeschlagen, mehrere unterschiedliche Katalysatoren in einem Reaktor mit verschiedenen katalytischen Stufen nacheinander einzusetzen, wobei die ersten Katalysatoren eher dazu dienen, die Verbrennungsreaktion

einzuweisen, und die darauf folgenden, die
Verbrennungsreaktion bei hoher Temperatur zu stabilisieren,
5 wobei die Zahl der katalytischen Stufen (oder Bereiche) den
Bedingungen angepasst wird, die für die vorgesehene Anwendung
erforderlich sind. Folgende Systeme sind bekannt:

Beispielsweise: 1. katalytischer Bereich: Pd und Pt und NiO;

- 10 2. katalytischer Bereich: Pt und Pd, wie im europäischen
Patentantrag EP-A-198 948 beschrieben.

Beispielsweise: 1. katalytischer Bereich: Pd und/oder Pt; 2.
katalytischer Bereich: $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$ und 3. katalytischer

- 15 Bereich $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$, wie im japanischen Patentantrag JP-
A-04/197 443 beschrieben.

Beispielsweise: 1. katalytischer Bereich: Pd und (Pt oder Ag);

2. katalytischer Bereich: Pd und (Pt oder Ag) und 3.

- 20 katalytischer Bereich Perovskit ABO_3 oder Oxid eines Metalls
der Gruppe V (Nb oder V), der Gruppe VI (Cr) oder der Gruppe
VIII (Fe, Co, Ni), wie in den internationalen Patentanträgen
WO-A-92/9848 und WO-A-92/9849 beschrieben.

- 25 Trotz der zahlreichen Verbesserungsarbeiten auf diesem Gebiet
ist es nach wie vor von Interesse, nach Katalysatoren zu
forschen, deren Aktivität und Stabilität insbesondere bei
niedriger Temperatur erhöht sind. Die offenbarten Lösungen,
wie Formulierungen auf der Grundlage von Hexaaluminaten mit
30 einem Edelmetallwirkstoff oder der Einsatz von verschiedenen
Formulierungen in einem Reaktor mit mehreren katalytischen
Stufen, können das Problem der Stabilität der aktiven Phase
bei niedriger Temperatur, die ebenfalls für den Leistungsabbau
verantwortlich ist, nicht lösen. Unter den Ursachen, die den
35 Leistungsabbau bei niedriger Temperatur erklären sollen,

werden das Sintern und/oder die Vergiftung der Metallphase sowie die Oxidationszustandsveränderung der aktiven Phase als häufigste genannt.

Es sind außerdem Katalysatoren zur Behandlung der Auspuffgase von Verbrennungsmotoren gemäß der europäischen Patentschrift EP-B-27069 bekannt, die Eisen und Cerium in Zusammenhang mit Metallen der Platinreihe enthalten, die auf einem hitzebeständigen anorganischen Oxid abgelagert sind.

Die Schrift EP-A- 0 125 565 beschreibt ebenfalls Katalysatoren, die für die gleichzeitige Umwandlung der Kohlenwasserstoffe, des Kohlenstoffmonoxids und der Stickstoffoxide in den Auspuffgasen von Verbrennungsmotoren einsetzbar sind, sowie ihre Herstellung. Diese Katalysatoren enthalten Cerium, Zirkonium und mindestens ein Metall, das unter Eisen und Nickel meist in Verhältnissen von 5 bis 30 g CeO_2 , 1 bis 6 g ZrO_2 , 0 bis 10 g Fe_2O_3 , 0 bis 10 g NiO ausgesucht wurde, wobei $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ von 0,5 bis 15 g beträgt, 0,01 bis 10 g von mindestens einem Metall, das unter Platin, Palladium und Rhodium ausgesucht wurde, eventuell mindestens ein Metall, das unter Neodym, Lanthan und Praseodym ausgesucht wurde, wobei diese jeweils mit 0 bis 10 g vertreten sind, sowie 50 bis 200 g aktiven Aluminiumoxids, wobei die angegebenen Mengen pro Liter Katalysator gelten.

Die vom Antragsteller durchgeführten Forschungsarbeiten haben ihn zur erstaunlichen Entdeckung geführt, dass Katalysatoren, die Eisen, Cerium und Edelmetalle gleichzeitig enthalten, die Nachteile der Katalysatoren aus dem bisherigen Stand der Technik nicht nur ausgleichen, sondern eine hervorragende Aktivität sowie eine bemerkenswerte zeitliche Stabilität aufweisen.

Die Aufgabe vorliegender Erfindung wird also mit einem Verbrennungskatalysator gelöst, der dadurch gekennzeichnet ist, dass er ein monolithisches Substrat, einen porösen Träger auf der Grundlage von einem hitzebeständigen anorganischen Oxid sowie eine aktive Phase enthält, die aus Cerium, Eisen und mindestens einem Metall besteht, das aus der Gruppe, bestehend aus Palladium und Platin, ausgesucht wurde, wobei der Gehalt an porösem Träger zwischen 100 und 400 g pro Liter Katalysator ausmacht, der Ceriumgehalt zwischen 0,3 und 20 Gewichtsprozent des porösen Trägers darstellt, der Eisengehalt zwischen 0,01 und 3,5 Gewichtsprozent vom Träger und der Palladium- und/oder Plattingehalt zwischen 3 und 20 g pro Liter Katalysator betragen.

Die bevorzugten Merkmale des erfindungsgemäßen Katalysators sind folgendermaßen: der Gehalt an porösem Träger liegt zwischen 200 und 350 g pro Liter Katalysator; der Ceriumgehalt beträgt zwischen 2 und 15 Gewichtsprozent des porösen Trägers; der Eisengehalt liegt zwischen 0,1 und 2 Gewichtsprozent des Trägers und der Palladium- und/oder Plattingehalt beträgt zwischen 5 und 15 g pro Liter Katalysator.

Vorzugsweise variiert der Gehalt an porösem Träger im erfindungsgemäßen Katalysator zwischen 100 und 400 g pro Liter Katalysator und in einer noch bevorzugteren Ausführungsform zwischen 200 und 350 g/l. Bei einem Gehalt an porösem Träger von unter 100 g reicht die katalytische Aktivität nicht aus. Umgekehrt ist ein Gehalt an porösem Träger über 400 g/l ebenfalls von Nachteil für die katalytische Wirkung, weil er zu einer Verstopfung der Monolithkanäle führt.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren kann das monolithische Substrat aus einem Monolith mit einer

- Zellstruktur aus Keramik oder Metall (Wicklungen, Häufungen von Metalltafeln oder Verbindung von Metallfasern oder
- 5 Metalldrähten in Form eines Monoliths mit Faserstruktur) bestehen. Die verwendete Keramik kann Mullit, Cordierit, α -Aluminiumoxid, Zirkonerde, Aluminiumoxidditanat, Siliziumkarbid, Siliziumnitrid oder ihre Gemische sein. Diese monolithischen Substrate werden durch Extrusion hergestellt.
- 10 Vorzugsweise besitzen die verwendeten Metalllegierungen Hitzebeständigkeitseigenschaften. Sie können beispielsweise aus Eisen, Chrom, Aluminium, Cerium oder Yttrium zusammengestellt sein wie der Stahl Gilphal 135® der Firma Imphy. Das Metallsubstrat kann im Vorfeld eine oxidierende
- 15 Behandlung bei einer Temperatur zwischen 700 und 1200°C, vorzugsweise zwischen 800 und 1000°C, erfahren. Die Zelldichte, d.h. die Zellzahl pro Monolithquerschnitt, liegt meist zwischen 50 und 600 Zellen pro Quadratzoll (7,75 bis 93 Zellen pro cm²).
- 20 Die in der Erfindung verwendeten Katalysatoren weisen verbesserte Leistungen, insbesondere im Bereich der katalytischen Verbrennungsverfahren für Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff oder ihre Gemische, auf. Sie
- 25 können jedoch ebenfalls in allen katalytischen Oxidationsverfahren Einsatz finden, die bei hohen Temperaturen erfolgen.
- Die Zubereitung und Formgebung des Trägers kann die erste
- 30 Herstellungsstufe dieser Katalysatoren darstellen. Der erfindungsgemäß eingesetzte Träger auf der Grundlage von hitzebeständigem Oxid wird meist aus der Gruppe, bestehend aus den hitzebeständigen Oxiden der Metalle der Gruppen IIa, IIIa, IVa und IVb des periodischen Systems der Elemente sowie ihren
- 35 Gemischen in allen Verhältnissen, ausgesucht.

Meist findet das Aluminiumoxid mit der Gesamtformel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Verwendung. Seine spezifische Oberfläche beträgt zwischen 10
5 und 500 m^2/g . Dieses Oxid, in dem n zwischen 0 und 0,6 liegt, wird konventionell durch kontrollierte Dehydrierung von Hydroxiden, in denen $1 \leq n \leq 3$ ist, hergestellt. Diese Hydroxide selbst werden durch Fällung von Aluminiumsalzen im wässrigen Milieu mittels Basen oder Säuren erzeugt. Die
10 Fällungs- und Reifungsbedingungen erzeugen mehrere Hydroxidformen. Darunter sind Böhmit ($n = 1$), Gibbsite und Bayerit ($n = 3$) die bekanntesten. In Abhängigkeit von den hydrothermischen Bedingungen ergeben diese Hydroxide mehrere Übergangsoxide oder -aluminiumoxide. Es sind die Alpha-,
15 Delta-, Eta-, Gamma-, Kappa-, Khi-, Rho- und Theta-Formen. Sie unterscheiden sich voneinander vorwiegend durch die Organisation ihres Kristallgefüges. Bei thermischen Behandlungen können sich diese verschiedenen Formen in einer komplexen, von den Behandlungsbedingungen abhängigen, Folge
20 gegenseitig beeinflussen und verändern. Die Alpha-Form, die eine sehr geringe Oberflächenkennzahl aufweist, ist bei höheren Temperaturen stabil. Es werden vorzugsweise Aluminiumoxide eingesetzt, die eine Oberflächenkennzahl zwischen 20 und 250 m^2/g aufweisen, insbesondere Gamma- oder
25 Delta-Aluminiumoxid.

Um die thermische Stabilität dieses Oxids (dieser Oxide) zu erhöhen, können verschiedene Verbindungen, entweder unmittelbar als Pigmente oder als Oxidvorläuferverbindungen,
30 in den porösen Träger eingebaut werden. Die Seltenerden, die erdalkalischen Metalle und Kieselerden, die zu den leistungsfähigsten Stabilisatoren des Aluminiumoxids zählen, können vorteilhaft in den porösen Träger eingebaut werden.

Im Allgemeinen können die erfindungsgemäß eingesetzten Träger mit an sich bekannten Treibmitteln, die z.B. auf Zellulose, Naphtalin, natürlichen Gummiarten oder synthetischen Polymeren basieren, vorteilhafterweise behandelt worden sein, um ihnen die gewünschten Porositätseigenschaften zu verleihen.

Im erfindungsgemäßen Katalysator variiert der Gehalt an Metall aus der Gruppe, bestehend aus Platin und Palladium, zwischen 3 und 20 g pro Liter Katalysator, vorzugsweise zwischen 5 und 15 g/l. Wenn der Edelmetallgehalt unter 3 g liegt, reicht die katalytische Aktivität nicht aus, um den Anforderungen eines Verbrennungsverfahrens zu genügen. Umgekehrt, wenn der Edelmetallgehalt über 20 g beträgt, führt eine spätere Erhöhung des Edelmetallgehalts keine bedeutsame Verbesserung der katalytischen Aktivität herbei. Erfindungsgemäß wird Palladium vorgezogen. Platin kann jedoch vorteilhafterweise in einer Verbrennungsstufe bei relativ niedrigen Temperaturen, beispielsweise etwa 500°C, oder mit Palladium kombiniert eingesetzt werden.

Die Anwesenheit von Eisen und Cerium, die gleichzeitig auf das oder die hitzebeständige(n) anorganische(n) Oxid(e) abgelagert werden, führt zu einer Erhöhung der Dauer der Katalysatoraktivität und -stabilität.

Der Eisengehalt der erfindungsgemäßen Katalysatoren beträgt zwischen 0,01 und 3,5 Gewichtsprozent des Trägers, insbesondere zwischen 0,1 und 2 Gewichtsprozent. Bei einem Eisengehalt über 3,5 Gewichtsprozent kann Eisen eine stark beschleunigte Abnahme der Oberflächenkennzahl des porösen Trägers auf Aluminiumoxidgrundlage verursachen.

Der Ceriumgehalt der Katalysatoren nach vorliegender Erfindung beträgt zwischen 0,3 und 20 Gewichtsprozent des Trägers, vorzugsweise zwischen 2 und 15 Gewichtsprozent des porösen Trägers. Bei einem Ceriumgehalt unter 0,3 Gewichtsprozent kann Cerium die katalytische Aktivität nicht zufrieden stellend unterstützen. Umgekehrt, wenn der Ceriumgehalt über 20 g beträgt, führt eine spätere Erhöhung des Ceriumgehalts keine bedeutsame Verbesserung der katalytischen Aktivität herbei.

Die Herstellung dieser auf einem Substrat angebrachten Katalysatoren besteht aus einer Beschichtungsstufe, in der das Substrat in eine Suspension, die die Vorläufer der Katalysatorverbindungen enthält, getaucht, anschließend nach Entfernung des Überschusses der besagten Suspension getrocknet und gegläht wird. In einer zweiten so genannten Imprägnierungsstufe werden die aktiven Metalle abgelagert. Zu diesem Zweck wird das beschichtete Substrat mit einer oder mehreren Aktivmetallvorläuferlösung(en) in Kontakt gebracht. Nachdem es eventuell abgetropft hat, wird das so beschichtete und imprägnierte Substrat getrocknet und thermisch behandelt.

Die Eisen- und Ceriumablagerung auf den erfindungsgemäßen Katalysatorträger kann mittels aller an sich bekannten Verfahren und zu jeder beliebigen Stufe der Katalysatorherstellung erfolgen. Je nach der ausgesuchten Technik können sie als feste Verbindungen (Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydroxycarbonate oder auch unlösliche Salze) oder als lösliche Verbindungen (Nitrate, Sulfate, Chloride, Alkoholate) in der Beschichtungssuspension eingeführt und/oder auf einen der Beschichtungslösungsbestandteile vorimprägniert und/oder auf den porösen Träger vor der Metallimprägnierung abgelagert und/oder zusammen mit den Metallen imprägniert werden. Sollen Eisen und Cerium nach der Formgebung des

Aluminiumoxids, das möglicherweise andere Metalle enthält, abgelagert werden, können beispielsweise die

- 5 Trockenimprägnierung, die Lösungsüberschussimprägnierung oder der Ionenaustausch als Verfahren ausgesucht werden. Wenn der Träger schon geformt ist, stellt die Imprägnierung im wässrigen Milieu unter Verwendung eines Lösungsüberschusses ein bevorzugtes Einleitungsverfahren für dieses zusätzliche
10 Element dar. Um das Imprägnierlösungsmittel zu entfernen, finden nach dieser Imprägnierung eine Trocknung und ein Glühen unter Lufteinwirkung bei einer Temperatur zwischen 300 und 900° C statt.

- 15 In einer besonderen Ausführungsform wird der Träger sukzessiv mit einer Lösung imprägniert, die Verbindungen aufweist, die Eisen und Cerium enthalten, anschließend mit einer oder mehreren Lösung(en) imprägniert, die Verbindungen der Edelmetalle enthalten, die eingeführt werden sollen.

20

Als Eisen- und Ceriumverbindungen, die Verwendung finden können, werden insbesondere die Eisen- und Ceriumsalze, insbesondere Eisen(III)-nitrat, Eisen(III)-ammoncitrat, Eisen(III)-chlorid sowie Cerium(III)-acetat, Cerium(III)-chlorid
25 und Cerium(III)-ammonnitrat an dieser Stelle eingesetzt.

- Die Vorläufer der Metalle aus der Gruppe, bestehend aus Platin und Palladium, sind die Vorläufer, die in der Katalysatorherstellung konventionell verwendet werden,
30 insbesondere die Chloride, Chlorkomplexe, Nitrate, Amminkomplexe und Acetylacetonate. Als Beispiele seien hier die Chlorplatinsäure, das Palladiumchlorid, das Tetramminplatinchlorid, das Dinitrodiamminplatin und das Palladiumnitrat genannt.

35

Die Imprägniertiefe kann vorteilhafterweise durch Anwendung der an sich bekannten Verfahren, insbesondere durch Zugabe
5 einer gewissen Menge organischer oder anorganischer Säure in die Edelmetalllösung, reguliert werden. Üblicherweise finden Salpeter-, Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure oder Essig-, Zitronen- und Oxalsäure Verwendung.

10 Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren weisen verbesserte Leistungen, insbesondere in den katalytischen Verbrennungsverfahren von Methan, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff oder ihren Gemischen, auf. Sie sind ebenfalls in
15 allen katalytischen Verfahren einsetzbar, die hohe Temperaturen erfordern.

Ansonsten können die katalytischen Verbrennungsreaktoren eine oder mehrere katalytische Stufe(n), deren Formulierungen sich unterscheiden können, umfassen. Die Katalysatoren vorliegender
20 Erfindung können in Reaktoren mit einer oder mehreren katalytischen Stufen Einsatz finden. Im letzteren Fall werden sie vorzugsweise in der (oder den) katalytischen Stufe(n) verwendet, die bei Temperaturen unter 1.100°C funktioniert
(funktionieren).

25

Nun soll die Erfindung anhand folgender Beispiele, die sie nicht einschränken, näher erläutert werden:

Die verschiedenen Vorläufer, die Verwendung finden, sind
30 Handelsprodukte der Firma PROLABO®: Die Elementenzusammensetzung der Katalysatoren wurde mittels X-Fluoreszenz (PHILIPS PW 1480®) ermittelt.

BEISPIEL 1: Herstellung eines in der Erfindung eingesetzten Katalysators C1

5

Eisen und Cerium werden auf γ -Aluminiumoxid durch Imprägnierung von 700 g Aluminiumoxid mittels einer wässrigen Lösung aus Cerium(III)-nitrat und Eisen(III)-nitrat abgelagert. Diese Lösung enthält den Gegenwert von 45 g Ceriumoxid (CeO_2) und
10 15 g Eisenoxid (Fe_2O_3).

15

Das imprägnierte Aluminiumoxid wird anschließend bei 150°C getrocknet und 3 Stunden lang bei 600°C unter Lufteinwirkung geblüht.

20

Es wird eine Beschichtungssuspension aus zwei Liter entionisierten Wassers mit einer Gegenwertzugabe von 12 g Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid, das im Vorfeld mit Eisen und Cerium imprägniert wurde, sowie 140 g Pseudo-Böhmmit mit 72
20 Prozent Trockensubstanz hergestellt. Diese Suspension wird gemahlen, damit die Partikelgröße unter 10 Mikrometer beträgt.

25

In einer ersten Stufe, der so genannten Beschichtungsstufe, wird ein keramischer Monolith (Cordierit) von 0,84 Liter mit
25 62 Zellen pro cm^2 (400 Zellen pro Quadratzoll) in die Suspension eingetaucht, dann abgetropft, bevor der Suspensionsüberschuss durch Blasen entfernt wird. Der Träger wird anschließend getrocknet und in einem Ofen mit einer Temperatur, die zwei Stunden lang bei 600°C gehalten wird,
30 geblüht. Diese Tauch-, Blas- und Glühstufen werden ein zweites Mal wiederholt, um den Gegenwert von 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

35

In einer zweiten Stufe, der so genannten Imprägnierstufe, wird der beschichtete Monolith in eine solche Palladiumnitratlösung

eingetaucht, dass die Palladiummenge, die nach Trocknung und zweistündigem Glühen bei 500°C gebunden ist, 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger oder im Verhältnis zum Katalysator 3,6 g Palladium pro Liter Katalysator darstellt.

Der so hergestellte Katalysator C1 enthält 4,13 Gewichtsprozent Cerium, 1,31 Gewichtsprozent Eisen und 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger.

BEISPIEL 2 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C2

Um die Auswirkung von Cerium auf die katalytische Aktivität zu zeigen, wird eine Beschichtungssuspension aus zwei Liter entionisierten Wassers mit einer Gegenwertzugabe von 12 g Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid, das im Vorfeld mit Eisen imprägniert wurde, sowie 140 g Pseudo-Böhm mit 72 Prozent Trockensubstanz hergestellt. Diese Suspension wird gemahlen, damit die Partikelgröße unter 10 Mikrometer beträgt.

Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels dieser Aluminiumoxidsuspension gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1 beschichtet, um 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

Der Monolith wird anschließend mittels einer Palladiumlösung imprägniert, um 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum beschichteten porösen Träger oder im Verhältnis zum Katalysator 3,6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.

Der so hergestellte Katalysator C2 enthält 1,31 Gewichtsprozent Eisen und 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger.

BEISPIEL 3 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C3

- 5 Um die Auswirkung von Eisen auf die katalytische Aktivität zu zeigen, wird eine Beschichtungssuspension aus zwei Liter entionisierten Wassers mit einer Gegenwertzugabe von 12 g Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid, das im Vorfeld ausschließlich mit Cerium imprägniert wurde, sowie 140 g
- 10 Pseudo-Böhmit mit 72 Prozent Trockensubstanz hergestellt. Diese Suspension wird gemahlen, damit die Partikelgröße unter 10 Mikrometer beträgt.

- Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels dieser
- 15 Aluminiumoxidsuspension gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1 beschichtet, um 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

- Der Monolith wird anschließend mittels einer Palladiumlösung
- 20 imprägniert, um 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum beschichteten porösen Träger oder im Verhältnis zum Katalysator 3,6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.

- Der so hergestellte Katalysator C3 enthält 4,15
- 25 Gewichtsprozent Cerium und 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger.

BEISPIEL 4 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C4

- 30 Um die Auswirkung von Eisen und Cerium auf die katalytische Aktivität zu zeigen, wird eine Beschichtungssuspension aus zwei Liter entionisierten Wassers?? mit einer Gegenwertzugabe von 12 g Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid ohne Eisen oder Cerium sowie 140 g Pseudo-Böhmit mit 72 Prozent

Trockensubstanz hergestellt. Diese Suspension wird gemahlen, damit die Partikelgröße unter 10 Mikrometer beträgt.

5

Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels dieser Aluminiumoxidsuspension gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1 beschichtet, um 120 g Aluminiumoxid pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

10

Der Monolith wird anschließend mittels einer Palladiumlösung imprägniert, um 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum beschichteten porösen Träger oder im Verhältnis zum Katalysator 3,6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.

15

BEISPIEL 5: Herstellung eines in der Erfindung eingesetzten Katalysators C5

Es wird eine Beschichtungssuspension aus zwei Liter entionisierten Wassers mit einer Gegenwertzugabe von 12 g Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid, das im Vorfeld mit Cerium und Eisen imprägniert wurde, sowie 140 g Pseudo-Böhmit mit 72 Prozent Trockensubstanz hergestellt. Diese Suspension wird gemahlen, damit die Partikelgröße unter 10 Mikrometer beträgt.

25

Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels dieser Aluminiumoxidsuspension gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1 beschichtet, um 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

30

Der Monolith wird anschließend mittels einer Palladiumlösung imprägniert, um 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum beschichteten porösen Träger oder im Verhältnis zum Katalysator 3,6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.

35

Der so hergestellte Katalysator C5 enthält 8,15
Gewichtsprozent Cerium, 1,3 Gewichtsprozent Eisen und 3
5 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger.

BEISPIEL 6 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C6

Es wird eine Beschichtungssuspension aus zwei Liter
10 entionisierten Wassers mit einer Gegenwertzugabe von 12 g
Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid, das im Vorfeld mit Cerium
imprägniert wurde, sowie 140 g Pseudo-Böhm mit 72 Prozent
Trockensubstanz hergestellt. Diese Suspension wird gemahlen,
damit die Partikelgröße unter 10 Mikrometer beträgt.

15 Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels dieser
Aluminiumoxidsuspension gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1
beschichtet, um 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator
(Substrat) abzulagern.

20 Der Monolith wird anschließend mittels einer Palladiumlösung
imprägniert, um 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum
beschichteten porösen Träger oder im Verhältnis zum
Katalysator 3,6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.

25 Der so hergestellte Katalysator C6 enthält 40 Gewichtsprozent
Cerium und 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum
porösen Träger.

30 **BEISPIEL 7: Katalytische Aktivität der Katalysatoren C1 bis C6**

Die Katalysatorleistungen werden bei der Verbrennungsreaktion
von Methan, dem Erdgashauptbestandteil, verglichen.

Aus den hergestellten Katalysatoren (Bezeichnungen C1 bis C6) werden Rollen mit 1,5 cm Durchmesser und 5 cm Länge entlang
5 der Kanallänge herausgeschnitten.

Die Tests werden in einem Laborreaktor durchgeführt, der eine Röhre aufweist, in die der Katalysator eingeleitet wird. Diese Röhre befindet sich in der Mitte eines röhrenförmigen Ofens,
10 der auf eine Temperatur von 1.500°C erhitzt werden kann. Ein Luft-Methangemisch mit 3,5 Volumenprozent Methan wird mittels Mengendurchflussregler hergestellt und zum Ofeneintritt geleitet. Der Gasstundendurchsatz ist 50.000 mal höher als das Substratvolumen ($VVH = 50.000 \text{ h}^{-1}$). Die Methankonzentration am
15 Reaktoreintritt und -austritt wird mittels eines Flammenionisationsdetektors (JUM engineering-Analysator, Modell FID 3-300) festgestellt. Die Methanumwandlung entspricht dem prozentualen Verhältnis aus dem Methankonzentrationsunterschied zwischen Eintritt und Austritt
20 und der Eintrittskonzentration.

Nachdem die Temperatur des Reaktionsgemischs um 5° C/Min. von 250° C auf 530° C erhöht wurde, wird die Eintrittstemperatur für das Reaktionsgemisch auf diese Temperatur eingestellt. Die
25 Methanumwandlung wird nach 36 Betriebsstunden unter stabilisierten Bedingungen festgestellt. Diese Zeitdauer ermöglicht eine klare Unterscheidung zwischen den Formulierungen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Methanverbrennung zu stabilisieren.

30 Tabelle 1 fasst die Elementenzusammensetzungen der Katalysatoren C1 bis C6 sowie die Umwandlungen zusammen, die nach 36 Betriebsstunden unter gleich bleibenden Bedingungen erzielt wurden. Tabelle 1 zeigt eindeutig die synergetische
35 Wirkung zwischen Eisen und Cerium, die bei den erfindungsgemäß

hergestellten Katalysatoren eine bessere Stabilität ihrer katalytischen Aktivität bewirkt.

5

Beispiel-Nummer	Katalysatorbezeichnung	Ce-Gehalt (Gewichts-% im Verhältnis zum Träger)	Fe-Gehalt (Gewichts-% im Verhältnis zum Träger)	Pd-Gehalt (Gewichts-% im Verhältnis zum Träger)	Pd-Gehalt (g/l Katalysator)	Umwandlung in % nach 36 Betriebsstunden
Beispiel 1 erfindungs-gemäß	C1	4,13	1,31	3	3,6	> 95
Beispiel 2 Vergleich	C2	0	1,31	3	3,6	45
Beispiel 3 Vergleich	C3	4,15	0	3	3,6	85
Beispiel 4 Vergleich	C4	0	0	3	3,6	45
Beispiel 5 erfindungs-gemäß	C5	8,15	1,3	3	3,6	> 90
Beispiel 6 Vergleich	C6	40	0	3	3,6	45

Tabelle 1: Elementenzusammensetzung der Katalysatoren C1 bis C6 und Umwandlung durch diese Katalysatoren nach 36 Betriebsstunden bei gleich bleibenden Bedingungen.

10

BEISPIEL 8: Vorbereitung eines in der Erfindung eingesetzten Katalysators C7

Es wird eine Beschichtungssuspension aus 2 Liter entionisierten Wassers mit einer Gegenwertzugabe von 12 g Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid, das im Vorfeld mit Eisen und Cerium gemäß dem Protokoll aus Beispiel 1 imprägniert wurde, sowie 140 g Pseudo-Böhmit mit 72 Prozent Trockensubstanz hergestellt. Diese Suspension wird gemahlen, damit die Partikelgröße weniger als 10 Mikrometer beträgt.

20

Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels dieser Suspension gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1 beschichtet, um

120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

5

Der so hergestellte Katalysator C7 enthält 4,13 Gewichtsprozent Cerium, 1,31 Gewichtsprozent Eisen und 10 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger.

10 **BEISPIEL 9 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C8 nach dem bisherigen Stand der Technik**

Es wird ein Katalysator C8 auf Eisen-, Cerium- und Palladiumgrundlage gemäß dem Herstellungsprotokoll aus

15 Beispiel 1 der Patentschrift US-A- 4 857 499 hergestellt, um 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator abzulagern.

Dieser Katalysator C8 enthält 4,13 Gewichtsprozent Cerium und 1,31 Gewichtsprozent Eisen im Verhältnis zum porösen Träger
20 sowie 12 g/l Palladium im Verhältnis zum Katalysatorvolumen.

BEISPIEL 10: Katalytische Wirkung der Katalysatoren C7 und C8

Aus den hergestellten Katalysatoren (Bezeichnungen C8 und C7)
25 werden Rollen mit 1,5 cm Durchmesser und 5 cm Länge entlang der Kanallänge herausgeschnitten.

Das Untersuchungsverfahren aus Beispiel 7 wird hier erneut eingesetzt, um die Katalysatoren C7 und C8 zu vergleichen.

30

Tabelle 2 fasst die Elementenzusammensetzungen der Katalysatoren C7 und C8 sowie die Umwandlungen zusammen, die nach 36 Betriebsstunden unter gleich bleibenden Bedingungen erzielt wurden.

35

Katalysator- bezeichnung	Ce-Gehalt (%)	Fe-Gehalt (%)	Pd-Gehalt (Gewichts-% im Verhältnis zum Träger)	Pd-Gehalt (g/l Katalysator)	Umwandlung in % nach 36 Betriebsstu- nden
C 7 Erfindungs- gemäß	4,13	1,31	10	12	>95
C 8 Vergleich	4,13	1,31	10	12	75

5 Tabelle 2: Elementenzusammensetzung der Katalysatoren C7 und
C8 und Umwandlung durch diese Katalysatoren nach 36
Betriebsstunden bei gleich bleibenden Bedingungen.

**BEISPIEL 11: Vorbereitung der in der Erfindung eingesetzten
Katalysatoren C9 und C10**

10

Es wird eine neue Beschichtungssuspension aus zwei Liter
entionisierten Wassers mit einer Gegenwertzugabe von 12 g
Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid sowie 140 g Pseudo-Böhmit
mit 72 Prozent Trockensubstanz hergestellt.

15

Zwei keramische Monolithe von 0,84 Liter werden mittels dieser
Suspension beschichtet, um 120 g porösen Trägers pro Liter
Katalysator (Substrat) abzulagern.

20

Jeder Monolith wird anschließend mit einer wässrigen Lösung
aus Cer(III)-nitrat und Eisen(III)-nitrat imprägniert.
Anschließend wird er bei 120°C getrocknet und zwei Stunden
lang bei 500°C geätzt.

25

Danach wird jeder Monolith getrennt mit einer Palladiumlösung
imprägniert, um 10 Gewichtsprozent bzw. 5 Gewichtsprozent
Palladium im Verhältnis zur beschichteten und imprägnierten
Schicht oder im Verhältnis zum Katalysator 12 g bzw. 6 g
Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.

Die so hergestellten Katalysatoren C9 und C10 enthalten 4,13 Gewichtsprozent Cerium und 1,31 Gewichtsprozent Eisen sowie 10 Gewichtsprozent Palladium bei C9 bzw. 5 Gewichtsprozent Palladium bei C10 im Verhältnis zur beschichteten und imprägnierten Schicht.

BEISPIEL 12 (Vergleich): Herstellung der Katalysatoren C11 und C12 nach dem bisherigen Stand der Technik

Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels eines Aluminiumoxids gemäß dem Herstellungsprotokoll aus Beispiel 11 beschichtet, um 120 g Aluminiumoxid pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

Dieser Monolith wird anschließend mit Eisen und Cerium gemäß dem im Beispiel 11 beschriebenen Verfahren imprägniert.

Anschließend wird der Monolith mit einer Palladiumlösung imprägniert, um 1 Gewichtsprozent bzw. 0,5 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zur beschichteten und imprägnierten Schicht oder im Verhältnis zum Katalysator 1,2 g bzw. 0,6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.

Die so hergestellten Katalysatoren C11 und C12 enthalten 4,13 Gewichtsprozent Cerium und 1,31 Gewichtsprozent Eisen sowie 1 Gewichtsprozent Palladium bei C11 bzw. 0,5 Gewichtsprozent Palladium bei C12 im Verhältnis zur beschichteten und imprägnierten Schicht.

BEISPIEL 13: Katalytische Wirkung der Katalysatoren C9 bis C12

Aus den hergestellten Katalysatoren (Bezeichnungen C9 bis C12) werden Rollen mit 1,5 cm Durchmesser und 5 cm Länge entlang

der Kanallänge herausgeschnitten.

- 5 Das Untersuchungsverfahren aus Beispiel 7 wird hier erneut eingesetzt, um die Katalysatoren C9 bis C12 zu vergleichen, die unterschiedliche Palladiumgehalte aufweisen.

Tabelle 3 fasst die Elementenzusammensetzungen der

- 10 Katalysatoren C9 bis C12 sowie die Umwandlungen zusammen, die nach 36 Betriebsstunden unter gleich bleibenden Bedingungen erzielt wurden.

Katalysator- bezeichnung	Ce-Gehalt (%)	Fe-Gehalt (%)	Pd-Gehalt (Gewichts-% im Verhältnis zum Träger)	Pd-Gehalt (g/l Katalysator)	Umwandlung in % nach 36 Betriebs- stunden
C 9 Erfindungs- gemäß	4,13	1,31	10	12	>95
C 10 Erfindungs- gemäß	4,13	1,31	5	6	>95
C 11 Vergleich	4,13	1,31	1	1,2	≈ 85
C 12 Vergleich	4,13	1,31	0,5	0,6	50

- 15 Tabelle 3: Elementenzusammensetzung der Katalysatoren C9 bis C12 und Umwandlung durch diese Katalysatoren nach 36 Betriebsstunden bei gleich bleibenden Bedingungen.

- 20 Diese Tabelle zeigt eindeutig, dass ein Edelmetallgehalt, der höher als die konventionell beim Nachverbrennen vorgesehenen Gehalte ist, sich als erforderlich erweist, um den Anforderungen eines katalytischen Verbrennungsverfahrens gerecht zu werden. Ein allzu hoher Edelmetallgehalt trägt wiederum nicht bedeutend zu Leistungsverbesserungen bei.

BEISPIEL 14 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C13

- 5 Um die Auswirkung von Lanthan, einem guten Inhibitor des Aluminiumoxidsinterns, auf die Stabilität der katalytischen Aktivität zu untersuchen, wird eine Beschichtungssuspension aus zwei Liter entionisierten Wassers mit einer Gegenwertzugabe von 12 g Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid,
- 10 das im Vorfeld mit Lanthan (21 g La_2O_3) imprägniert wurde, sowie 140 g Pseudo-Böhmit mit 72 Prozent Trockensubstanz hergestellt. Diese Suspension wird gemahlen, damit die Partikelgröße unter 10 Mikrometer beträgt.
- 15 Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels dieser Suspension gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1 beschichtet, um 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.
- 20 Der Monolith wird anschließend mittels einer Palladiumlösung imprägniert, um 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum beschichteten porösen Träger oder im Verhältnis zum Katalysator 3,6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.
- 25 Der so hergestellte Katalysator C13 enthält 3 Gewichtsprozent La_2O_3 im Verhältnis zum porösen Träger sowie 3 Gewichtsprozent Palladium.

BEISPIEL 15 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C14

- 30 nach dem bisherigen Stand der Technik

Um die Auswirkung von Kieselerde, einem guten Inhibitor des Aluminiumoxidsinterns, auf die Stabilität der katalytischen Aktivität zu untersuchen, wird eine Beschichtungssuspension

- aus zwei Liter entionisierten Wassers mit einer
Gegenwertzugabe von 12 g Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid,
5 das im Vorfeld mit Kieselerde imprägniert wurde, sowie 140 g
Pseudo-Böhmit mit 72 Prozent Trockensubstanz hergestellt.
Diese Suspension wird gemahlen, damit die Partikelgröße unter
10 Mikrometer beträgt.
- 10 Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels dieser
Suspension gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1 beschichtet, um
120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat)
abzulagern.
- 15 Der Monolith wird anschließend mit einer Palladiumlösung
imprägniert, um 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum
beschichteten porösen Träger oder im Verhältnis zum
Katalysator 3,6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.
- 20 Der so hergestellte Katalysator C14 enthält 4 Gewichtsprozent
 SiO_2 und 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen
Träger.
- BEISPIEL 16 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C15!**
- 25 Um die Auswirkung von Barium, einem guten Inhibitor des
Aluminiumoxidsinterns, auf die Stabilität der katalytischen
Aktivität zu untersuchen, wird eine Beschichtungssuspension
aus zwei Liter entionisierten Wassers mit einer
30 Gegenwertzugabe von 12 g Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid,
das zuvor mit Barium imprägniert wurde, sowie 140 g Pseudo-
Böhmit mit 72 Prozent Trockensubstanz hergestellt. Diese
Suspension wird gemahlen, damit die Partikelgröße unter 10
Mikrometer beträgt.

Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels dieser Suspension gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1 beschichtet, um
5 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

Der Monolith wird anschließend mit einer Palladiumlösung imprägniert, um 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum
10 beschichteten porösen Träger oder im Verhältnis zum Katalysator 3,6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.

Der so hergestellte Katalysator C15 enthält 3 Gewichtsprozent BaO im Verhältnis zum porösen Träger sowie 3 Gewichtsprozent
15 Palladium.

BEISPIEL 17: Katalytische Wirkung der Katalysatoren C1 und C13 bis C15

20 Aus den hergestellten Katalysatoren (Bezeichnungen C13 bis C15) werden Rollen mit 1,5 cm Durchmesser und 5 cm Länge entlang der Kanallänge herausgeschnitten.

Das Untersuchungsverfahren aus Beispiel 7 wird hier erneut
25 eingesetzt, um die Katalysatoren C1 und C13 bis C15 zu vergleichen und die Auswirkung der Aluminiumoxidstabilisatoren auf die Stabilität der katalytischen Aktivität bei gleich bleibenden Bedingungen zu untersuchen.

30 Tabelle 4 fasst die Elementenzusammensetzungen der Katalysatoren C1 und C13 bis C15 sowie die Umwandlungen zusammen, die nach 36 Betriebsstunden unter gleich bleibenden Bedingungen erzielt wurden.

Diese Tabelle zeigt eindeutig, dass die Promotoren auf der Grundlage von Seltenerde, von erdalkalischen Metallen oder Kieselerde, die das Sintern des Aluminiumoxids bei hohen Temperaturen verhindern können, nicht in der Lage sind, dem bei gleich bleibenden Bedingungen auftretenden Abfall der katalytischen Aktivität (Katalysatoren C13 bis C15) effizient entgegenzuwirken. Im Gegensatz dazu bleibt die Aktivität des erfindungsmäßigen Katalysators C1 erhalten.

Beispiel-Nummer	Katalysator-bezeichnung	Ce-Gehalt (Gewichts-% im Verhältnis zum Träger)	Fe-Gehalt (Gewichts-% im Verhältnis zum Träger)	Pd-Gehalt (g/l Katalysator)	Gehalt an stabilisierendem Oxid (%)	Umwandlung in % nach 36 Betriebsstunden
Beispiel 1 erfindungs gemäß	C1	4,13	1,31	3,6	0	> 95
Beispiel 14 Vergleich	C13	0	0	3,6	La ₂ O ₃ (3%)	≈ 46
Beispiel 15 Vergleich	C14	0	0	3,6	SiO ₂ (4 %)	≈ 69
Beispiel 16 Vergleich	C15	0	0	3,6	BaO (3 %)	≈ 45

Tabelle 4: Elementenzusammensetzung der Katalysatoren C1 und C13 bis C15 sowie Umwandlung durch diese Katalysatoren nach 36 Betriebsstunden bei gleich bleibenden Bedingungen.

BEISPIEL 18: Herstellung eines in der Erfindung verwendeten Katalysators C16

Es wird eine Beschichtungssuspension aus zwei Liter entionisierten Wassers mit einer Gegenwertzugabe von 12 g Salpetersäure, 600 g γ -Aluminiumoxid, das im Vorfeld mit Eisen und Cerium gemäß dem im Beispiel 1 beschriebenen Protokoll imprägniert wurde, sowie 140 g Pseudo-Böhmit mit 72 Prozent

Trockensubstanz hergestellt. Diese Suspension wird gemahlen, damit die Partikelgröße unter 10 Mikrometer beträgt.

5

Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels dieser Suspension gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1 beschichtet, um 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

10

Der Monolith wird anschließend mittels einer Palladiumlösung imprägniert, um 5 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum beschichteten porösen Träger oder im Verhältnis zum Katalysator 6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.

15

Der so hergestellte Katalysator C16 enthält 4,13 Gewichtsprozent Cerium, 1,31 Gewichtsprozent Eisen und 5 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger.

20 **BEISPIEL 19 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C17**

Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels einer Suspension, die wie im Beispiel 14 gemäß dem Herstellungsverfahren aus Beispiel 1 hergestellt wurde,

25 beschichtet, um 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

Dieser Monolith wird anschließend mittels einer Palladiumlösung imprägniert, um 5 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum beschichteten porösen Träger oder im Verhältnis zum Katalysator 6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.

35

Der so hergestellte Katalysator C17 enthält 3 Gewichtsprozent La_2O_3 und 5 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger.

BEISPIEL 20 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C18

Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels einer Suspension, die wie im Beispiel 18 gemäß dem Herstellungsverfahren aus Beispiel 1 zubereitet wurde, beschichtet, um 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

Dieser Monolith wird anschließend mittels einer Palladiumlösung imprägniert, um 5 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum beschichteten porösen Träger abzulagern, was 6 g Palladium pro Liter Katalysator entspricht.

In einer zweiten Stufe wird der beschichtete und imprägnierte Monolith mit einer Mangannitratlösung imprägniert, um 5 Gewichtsprozent Mangan im Verhältnis zum beschichteten, porösen Träger oder 6 g Mangan pro Liter Katalysator abzulagern.

25

Der so hergestellte Katalysator C18 enthält 3 Gewichtsprozent La_2O_3 , 5 Gewichtsprozent Palladium und 5 Gewichtsprozent Mangan im Verhältnis zum porösen Träger.

30 BEISPIEL 21 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C19

Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels einer Suspension, die wie im Beispiel 18 gemäß dem Herstellungsverfahren aus Beispiel 1 zubereitet wurde, beschichtet, um 120 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

Dieser Monolith wird anschließend mittels einer Palladiumlösung imprägniert, um 5 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum beschichteten porösen Träger abzulagern, was 6 g Palladium pro Liter Katalysator entspricht.

In einer zweiten Stufe wird der beschichtete und imprägnierte Monolith mit einer Zinknitratlösung imprägniert, um einen Zinkgehalt von 5 Gewichtsprozent im Verhältnis zum beschichteten porösen Träger oder 6 g Zink pro Liter Katalysator abzulagern.

Der so hergestellte Katalysator C19 enthält 3 Gewichtsprozent La_2O_3 , 5 Gewichtsprozent Palladium und 5 Gewichtsprozent Zink im Verhältnis zum porösen Träger.

BEISPIEL 22: Katalytische Wirkung der Katalysatoren C16 bis C19

20

Aus den hergestellten Katalysatoren (Bezeichnungen C16 bis C19) werden Rollen mit 1,5 cm Durchmesser und 5 cm Länge entlang der Kanallänge herausgeschnitten.

25 Das Untersuchungsverfahren aus Beispiel 7 wird hier erneut eingesetzt, um die Katalysatoren C16 bis C19 zu vergleichen und die Auswirkung der Stabilisatoren der Metallphase auf die Stabilität der katalytischen Aktivität zu untersuchen.

30 Tabelle 5 fasst die Elementenzusammensetzungen der Katalysatoren C16 bis C19 sowie die Umwandlungen zusammen, die nach 36 Betriebsstunden unter gleich bleibenden Bedingungen erzielt wurden.

35

Beispiel- Nummer	Kataly- sator- bezeich- nung	Ce- Gehalt (%)	Fe- Gehalt (%)	La ₂ O ₃ - Gehalt (%)	Pd- Gehalt (g/l)	Stabilisa- torgehalt (g/l)	Umwandlung in % nach 36 Betriebs- stunden
Beispiel 18 erfindungs- gemäß	C16	4,18	1,31	0	6	0	> 95
Beispiel 19 Vergleich	C17	0	0	3	6	0	69
Beispiel 20 Vergleich	C18	0	0	3	6	Mg (6 g)	60
Beispiel 21 Vergleich	C19	0	0	3	6	Zn (6 g)	60

Tabelle 5: Elementenzusammensetzung der Katalysatoren C16 bis C19 und Umwandlung durch diese Katalysatoren nach 36 Betriebsstunden bei gleich bleibenden Bedingungen.

Tabelle 5 zeigt eindeutig, dass die stabilisierenden Wirkstoffe der Metallphase, die das Sintern der Metallphase bei hoher Temperatur verhindern können, nicht in der Lage sind, dem Abfall der katalytischen Aktivität (Katalysatoren C17 bis C19), der bei gleich bleibenden Bedingungen beobachtet wird, effizient entgegenzuwirken. Im Gegensatz dazu bleibt die Aktivität des Katalysators C16 erhalten.

BEISPIEL 23: Herstellung von in der Erfindung verwendeten Katalysatoren C20 bis C25

Um den Einfluss der verschiedenen Aluminiumoxidwirkstoffe (Si, La, Ba) auf die Stabilität des erfindungsgemäßen Katalysators zu untersuchen, werden drei identische Aluminiumoxid-suspensionen mit 30 Prozent Trockensubstanz hergestellt. In diese drei Suspensionen werden jeweils eine Silizium- bzw. eine Lanthan- bzw. eine Bariumlösung gegeben, um ein Atomverhältnis von (Wirkstoffkation/Gesamt-Al) 0,01 zu haben.

Drei keramische Monolithe von 0,84 Liter werden mittels dieser Suspensionen gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1 beschichtet,
5 um 250 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

Diese Monolithe werden anschließend mit einer Eisen- und Ceriumlösung gemäß dem im Beispiel 11 beschriebenen Verfahren
10 imprägniert.

Schließlich wird jeder dieser drei Monolithe mit einer Palladiumlösung imprägniert, um 2,4 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum beschichteten porösen Träger oder im
15 Verhältnis zum Katalysator 6 g Palladium pro Liter Katalysator abzulagern.

Der so hergestellte Katalysator C20 enthält 4,13 Gewichtsprozent Cerium, 1,31 Gewichtsprozent Eisen, 0,55
20 Gewichtsprozent Si und 5 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger; der so hergestellte Katalysator C21 enthält 4,13 Gewichtsprozent Cerium, 1,31 Gewichtsprozent Eisen, 2,7 Gewichtsprozent La und 5 Gewichtsprozent Palladium
im Verhältnis zum porösen Träger und der so hergestellte
25 Katalysator C22 enthält 4,13 Gewichtsprozent Cerium, 1,31 Gewichtsprozent Eisen, 2,7 Gewichtsprozent Ba und 5 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger.

Außerdem werden nach dem gleichen Verfahren wie bei
30 Katalysator C20 die Katalysatoren C23, C24 und C25 hergestellt, die einen um 1 Prozent bzw. 2 Prozent bzw. 3 Prozent höheren Siliziumgehalt aufweisen.

BEISPIEL 24: Thermische Stabilität der in der Erfindung eingesetzten Katalysatoren C20 bis C25

5 Der hydrothermische Alterungstest wird in einem Laborreaktor durchgeführt, der mit einer Röhre ausgestattet ist, in die der Katalysator eingeleitet wird. Diese Röhre wird in einen Rundofen eingeführt, der auf eine Temperatur von 1200° C

10 erhitzt werden kann. Ein Gemisch aus Luft und 1 Prozent Wasserdampf wird am Reaktoreintritt eingeführt. Der Durchfluss beträgt 1 l / h / Gramm Katalysator. Die Temperatur liegt bei 900° C und wird über ein Thermoelement gemessen. Die

15 Behandlungsdauer beträgt 4 Stunden. Diese Betriebsbedingungen wurden ausgesucht, weil sie für die Betriebsbedingungen eines Verbrennungskatalysators in der ersten Stufe eines

katalytischen Verbrennungsreaktors stellvertretend sind. Die Katalysatoroberfläche wurde nach einer solchen Behandlung nach Art der Wirkstoffe gemessen. Tabelle 6 faßt die Elementen-

20 zusammensetzung und die gemessene Oberfläche zusammen.

Katalysator-bezeichnung	Ce-Gehalt (%)	Fe-Gehalt (%)	Pd-Gehalt (g/l Katalysator)	Stabilisatorgehalt (Gewichts-%)	Gemessene Oberfläche nach hydrothermischer Alterung (m ² / g)
C 16	4,13	1,31	6	0	131
C20	4,13	1,31	6	Si (0,55 %)	154
C21	4,13	1,31	6	La (2,7 %)	139
C22	4,13	1,31	6	Ba (2,7 %)	131
C23	4,13	1,31	6	Si (1 %)	161
C24	4,13	1,31	6	Si (2 %)	165
C25	4,13	1,31	6	Si (3 %)	163

Tabelle 6: Elementenzusammensetzung der Katalysatoren C16 und C20 bis C25 sowie ihre Oberfläche nach hydrothermischer

25 Alterung bei 900°C 4 Stunden lang mit 1 Prozent Wasser.

Tabelle 6 zeigt, dass es besonders vorteilhaft sein kann, Silizium einzuführen, um den Sinterwiderstand des Trägers zu verbessern. Der bevorzugte Siliziumgehalt beträgt zwischen 1

und 3 Prozent. Im Gegensatz dazu erweisen sich Lanthan und Barium, die eher interessante Wirkstoffe sind, um die
5 Aluminiumoxidumwandlung zu verhindern, die bei 1.100°C-1.200°C stattfindet; θ -Aluminium > α -Aluminiumoxid: siehe Artikel von D. L. Trimm mit dem Titel "Thermal stability of catalyst supports" in der Zeitschrift Stud.Surf. Sci.Cat., Band 68, 29-51, (1991) - weniger wirksam als Silizium.

10

BEISPIEL 25: Herstellung von in der Erfindung verwendeten Katalysatoren C26, C27, C28, C29 und C30

Um den Einfluss des Gehalts an porösem Träger auf die
15 Stabilität der katalytischen Aktivität zu zeigen, wird eine Suspension gemäß Beispiel 11 hergestellt. Fünf keramische Monolithe von 0,84 Liter werden mittels dieser Suspension gemäß dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren beschichtet, um 200 g bzw. 250 g bzw. 300 g bzw. 350 g bzw. 400 g porösen
20 Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

Diese fünf derart imprägnierten Monolithe werden mit einer Eisen- und Ceriumlösung gemäß dem im Beispiel 11 beschriebenen Verfahren imprägniert.

25

Anschließend werden diese fünf Monolithe mit dem gleichen Palladiumgehalt wie das Substrat imprägniert, d. h. 6 g Palladium pro Liter Katalysator, die jeweils 3 Gewichtsprozent, 2,4 Gewichtsprozent, 2 Gewichtsprozent, 1,71
30 Gewichtsprozent und 1,5 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger entsprechen.

Die so hergestellten Katalysatoren erhalten die Bezeichnungen C26, C27, C28, C29 und C30.

35

BEISPIEL 26 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C31

- 5 Um den Einfluss der Erhöhung des Gehalts an porösem Träger bei Isometallgehalt auf die Stabilität der katalytischen Aktivität einer Formulierung nach dem bisherigen Stand der Technik zu zeigen, wird ein keramischer Monolith von 0,84 Liter mittels einer Suspension beschichtet, die wie im Beispiel 14
- 10 beschrieben hergestellt wurde, um 200 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern.

Dieser derart beschichtete Monolith wird mit einer Eisen- und Ceriumlösung gemäß dem im Beispiel 11 beschriebenen Verfahren

15 imprägniert.

Anschließend wird dieser Monolith mit einer Palladiumlösung imprägniert, um 6 g Palladium / Liter Katalysator abzulagern.

- 20 Der so hergestellte Katalysator C31 enthält 3 Gewichtsprozent La_2O_3 und 3 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger.

BEISPIEL 27 (Vergleich): Herstellung eines Katalysators C32

- 25 Ein keramischer Monolith von 0,84 Liter wird mittels einer Suspension beschichtet, die Eisen, Cerium und Palladium enthält, um 200 g porösen Trägers pro Liter Katalysator (Substrat) abzulagern. Die Eisen- und Ceriumgehalte sind die
- 30 gleichen wie bei den Katalysatoren C26 bis C30.

Der so hergestellte Katalysator C32 enthält 4,13 Gewichtsprozent Cerium, 1,31 Gewichtsprozent Eisen und 0,7 Gewichtsprozent Palladium im Verhältnis zum porösen Träger

35 oder 1,4 g Palladium pro Liter Katalysator.

BEISPIEL 28: Katalytische Wirkung der Katalysatoren C10, C17 und C26 bis C32

5

Aus den hergestellten Katalysatoren (Bezeichnungen C10, C17, C26, C27, C28, C29, C30, C31 und C32) werden Rollen mit 1,5 cm Durchmesser und 5 cm Länge entlang der Kanallänge

10

herausgeschnitten. Das Untersuchungsverfahren aus Beispiel 7 wird hier erneut eingesetzt, um diese Katalysatoren zu vergleichen und die Auswirkung des Gehalts an porösem Träger auf die Stabilität der katalytischen Aktivität zu untersuchen.

15

Tabelle 7 fasst die Elementenzusammensetzungen der Katalysatoren C10, C17 und C26 bis C32 sowie die Umwandlungen zusammen, die nach 36 Betriebsstunden unter gleich bleibenden Bedingungen erzielt wurden.

Katalysator-bezeichnung	Gehalt an porösem Träger (g/l)	Ce-Gehalt (%)	Fe-Gehalt (%)	La ₂ O ₃ -Gehalt (%)	Pd-Gehalt (g/l Katalysator)	Umwandlung in % nach 36 Betriebsstunden
C 10 Erfindungs-gemäß	120	4,18	1,31	0	6	>95
C 26 Erfindungs-gemäß	200	4,18	1,31	0	6	>98
C 27 Erfindungs-gemäß	250	4,18	1,31	0	6	>98
C 28 Erfindungs-gemäß	300	4,18	1,31	0	6	>98
C 29 Erfindungs-gemäß	350	4,18	1,31	0	6	>95
C 30 Erfindungs-gemäß	400	4,18	1,31	0	6	>90
C17 Vergleich	120	0	0	3	6	≈ 46
C31 Vergleich	200	0	0	3	6	≈ 46
C32 Vergleich	200	4,18	1,31	0	1,4	≈ 80

Tabelle 7: Elementenzusammensetzung der Katalysatoren C10, C17 und C26 bis C32 sowie Umwandlung durch diese Katalysatoren nach 36 Betriebsstunden bei gleich bleibenden Bedingungen.

Tabelle 7 zeigt eindeutig, dass die Erhöhung des Aluminium-oxidgehalts bei gleich bleibendem Palladiumgehalt des erfindungsgemäßen Katalysators die Stabilität der katalytischen Aktivität des Katalysators erhöht. Ein Gehalt über 200 g/l verbessert diese Stabilität signifikant, jedoch erweist sich ein zu hoher Gehalt an porösem Träger über 400 g/l auf Grund der Verstopfung der Monolithkanäle bei der Beschichtung von Nachteil. Bei Katalysator C31 nach dem bisherigen Stand der Technik hingegen bringt eine Erhöhung des Gehalts an porösem Träger keine Verbesserung der Katalysatorstabilität gegenüber Katalysator C17 aus Beispiel 19 mit sich. Abbildung 1, die die Entwicklung der Methanumwandlung im Verhältnis zur Zeit bei dem erfindungsgemäßen Katalysator C26 und dem Katalysator C31 nach dem bisherigen Stand der Technik darstellt, zeigt eindeutig, dass die katalytische Aktivität des Katalysators C31 nach ein paar Betriebsstunden zu schwanken beginnt, während Katalysator C26 eine hohe Aktivität (>98) nach 36 Stunden weiterhin aufweist. Katalysator C32, dessen Palladium- und Aluminiumoxidgehalte stellvertretend für die Nachverbrennungskatalysatoren in Kraftfahrzeugen ist, zeigt keine ausreichende Stabilität bei der katalytischen Methanverbrennung, einer Anwendung mit Betriebsbedingungen, die von den Betriebsbedingungen der Nachverbrennung weit abweichen.

30

35

BEISPIEL 29 (Vergleich): Katalytische Aktivität des in der Erfindung eingesetzten Katalysators C26 bei der

5 Nachverbrennung

Aus dem hergestellten Katalysator C26 wird eine Rolle mit 30 mm Durchmesser und 76 mm Länge entlang der Kanallänge herausgeschnitten. Dieser Katalysator wird in einer
10 Laboreinrichtung, wie sie im Beispiel 10 des vom Antragsteller eingereichten Patentantrags FR-A-90 15750 beschrieben wurde, getestet, um sein Verhalten bei der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen sowie der Reduktion von Stickstoffmonoxid zu untersuchen. Die Mischverhältnisse,
15 die für die Auspuffgase von Benzinfahrzeugen charakteristisch sind, sind wie folgt:

	CO:	9.000 ppm
	NO:	2.000 ppm
	CH ₄ :	97 ppm
20	C ₂ H ₂ :	102 ppm (Methanäquivalent)
	C ₂ H ₄ :	581 ppm (Methanäquivalent)
	C ₃ H ₈ :	720 ppm (Methanäquivalent)
	CO ₂ :	10 Prozent
	H ₂ O:	7 Prozent
25	O ₂ :	0,6 Prozent
	N ₂ :	Ergänzend

Abbildung 2 zeigt die jeweilige Entwicklung der CO- und der Kohlenwasserstoffumwandlung sowie der NO-Reduktion im Verhältnis zum Gemischgehalt. Es lässt sich insbesondere feststellen,
30 dass die NO-Reduktion im Gegensatz zu einem konventionellen Nachverbrennungskatalysator nicht vollständig und dass der NO-Reduktionsbereich wesentlich enger als bei einem konventionellen Nachverbrennungskatalysator ist (Abb. 3).

Dieses Beispiel 29 zeigt, dass ein erfindungsgemäßer Katalysator für die Behandlung der Auspuffgase eines Benzinfahrzeugs, das ein Benzin mit Gehalt 1 erfordert, ungeeignet ist.

BEISPIEL 30: Herstellung eines in der Erfindung eingesetzten Katalysators C33

10

Um die Auswirkung des Platins auf die Methanverbrennung zu untersuchen, wird ein Katalysator C33 nach gleichem Verfahren wie der Katalysator C10 hergestellt, wobei jedoch Palladium durch Platin ersetzt wird und der Edelmetallgehalt gleich bleibt. Der Katalysator C33 enthält 6 g Platin pro Liter Katalysator.

Der so hergestellte Katalysator C33 enthält 4,13 Gewichtsprozent Cerium. 1,31 Gewichtsprozent Eisen und 5 Gewichtsprozent Platin im Verhältnis zum porösen Träger.

BEISPIEL 31: Katalytische Wirkung der in der Erfindung eingesetzten Katalysatoren C10 und C33

25

Aus den hergestellten Katalysatoren (Bezeichnungen C10 und C33) werden Rollen mit 1,5 cm Durchmesser und 5 cm Länge entlang der Kanallänge herausgeschnitten.

Die Tests werden in einer Laboreinrichtung, wie sie im Beispiel 6 beschrieben wurde, durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird um 5 °C/Min. von 250°C auf 875°C erhitzt. Der Stundendurchsatz der Gase ist um 50.000 mal höher als das Substratvolumen ($V_{VH} = 50.000 \text{ h}^{-1}$). Die Methankonzentration am Reaktoreintritt und -austritt wird mittels eines Flammen-

ionisationsdetektors gemessen. Die Methanumwandlung entspricht dem prozentuellen Verhältnis zwischen dem Methan-

- 5 konzentrationenunterschied beim Eintritt und Austritt und der Eintrittskonzentration. Abbildung 4 zeigt die Veränderungen in der Methanumwandlung je nach Eintrittstemperatur des Gemisches bei Katalysator C10 oder Katalysator C33.

- 10 Es erweist sich, dass Platin beim Starten der Methanverbrennung weniger leistungsfähig als Palladium ist:
Die Halbumwandlungstemperatur beträgt bei Katalysator C10 etwa 300°C gegenüber etwa 470°C bei Katalysator C33.

Ansprüche

1. Katalytisches Verbrennungsverfahren eines Brennstoffes, der unter Methan, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und ihren Gemischen in beliebigen Verhältnissen ausgesucht wird, in einem sehr stark oxidierenden Milieu, dadurch gekennzeichnet, dass der besagte Brennstoff in Berührung mit mindestens einem Katalysator gebracht wird, der ein monolithisches Substrat, einen Porenträger auf der Grundlage eines anorganischen feuerfesten Oxids und eine Aktivphase enthält, die aus Cerium, Eisen und mindestens einem Edelmetall besteht, das in der aus Palladium und Platin bestehenden Gruppe ausgesucht wurde, wobei der Ceriumgehalt zwischen 0,3 und 20 Gewichtsprozent des Porenträgers, der Eisengehalt zwischen 0,01 und 3,5 Gewichtsprozent des Porenträgers und der Palladiumgehalt und/oder Plattingehalt zwischen 30 und 20 g pro Liter Katalysator betragen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Porenträgergehalt im besagten Katalysator zwischen 200 und 350 g pro Liter Katalysator, der Ceriumgehalt zwischen 2 und 15 Gewichtsprozent des Porenträgers, der Eisengehalt zwischen 0,1 und 2 Gewichtsprozent des Porenträgers und der Palladiumgehalt und/oder Plattingehalt zwischen 5 und 15 g pro Liter Katalysator betragen.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass im besagten Katalysator das Edelmetall Palladium ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im besagten Katalysator der Porenträger auf der Grundlage eines anorganischen feuerfesten Oxids aus der Gruppe ausgesucht wird, die aus α -Aluminiumoxid, δ -Aluminiumoxid, η -Aluminiumoxid, γ -Aluminiumoxid, κ -Aluminiumoxid, χ -Aluminiumoxid, ρ -Aluminiumoxid, θ -Aluminiumoxid, Kieselsäureanhydrid, Tonerdesilikaten, Titanoxid, Zirkonium und ihren Gemischen besteht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass im besagten Katalysator der besagte Porenträger eine Oberflächenkennzahl aufweist, die zwischen 20 und 250 m²/g beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass im besagten Katalysator der Porenträger auf der Grundlage eines anorganischen feuerfesten Oxids aus der Gruppe ausgesucht wird, die aus α -Aluminiumoxid, δ -Aluminiumoxid, η -Aluminiumoxid, γ -Aluminiumoxid, κ -Aluminiumoxid, χ -Aluminiumoxid, ρ -Aluminiumoxid, θ -Aluminiumoxid besteht.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der besagte Träger durch Einleitung von mindestens einer Verbindung, die aus der Gruppe, bestehend aus den dreiwertigen Seltenerdoxiden, den erdalkalischen Metalloxiden und dem Kieselsäureanhydrid, ausgesucht wurde, eine thermische Stabilisierung erfahren hat.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der besagte Träger durch Kieselsäureanhydrid eine thermische Stabilisierung erfahren hat.

01.08.00

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Kieselsäureanhydridgehalt 1 bis 5 Gewichtsprozent des Porenträgers beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im besagten Katalysator das besagte monolithische Substrat aus Metall oder Keramik besteht.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das besagte monolithische Substrat eine Zellendichte von 7,75 bis 93 Zellen pro cm^2 aufweist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es aus mehreren katalytischen Stufen besteht, wobei mindestens eine dieser Stufen bei Temperaturen unter 1.100°C funktioniert, und dass ein Katalysator Anwendung findet, wie er in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert wurde.